



REC'D 27 SEP 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ **0 825 83 85 87**

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

1er dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU

15 JUIL 2003

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0308596

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

15 JUIL. 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif) 240682 D21308 NR

☒ **NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

Cabinet REGIMBEAU
20, rue de Chazelles
75847 PARIS CEDEX 17
FRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

UTILISATION DE L'YTTRIUM, DU ZIRCONIUM, DU LANTHANE, DU CERIUM, DU PRASEODYME OU DU NEODYME COMME ELEMENT RENFORCATEUR DES PROPRIETES ANTICORROSION D'UNE COMPOSITION DE REVETEMENT ANTICORROSION.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ **Personne morale**

☐ **Personne physique**

Nom

ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

DACRAL

SOCIETE ANONYME

305333668

120, rue Galilée Zaet de Creil St Maximin 60100 CREIL

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

FRANCE

Française

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 15 JUIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0308596 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom _____ Prénom _____ Cabinet ou Société _____ N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel _____ Adresse Rue _____ Code postal et ville _____ Pays _____ N° de téléphone (facultatif) _____ N° de télécopie (facultatif) _____ Adresse électronique (facultatif) _____		240682 D21308 NR Cabinet REGIMBEAU 20, rue de Chazelles 75847 PARIS CEDEX 17 01 44 29 35 00 01 44 29 35 99 info@regimbeau.fr	
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
94402 h. Calhoun Lh			

5

La présente invention vise à mettre au point un revêtement anticorrosion de pièces métalliques, de préférence exempt de chrome hexavalent, qui soit doté de propriétés anticorrosion améliorées.

10 La présente invention s'applique à tout type de pièces métalliques, en particulier en acier ou en fonte ou présentant une surface constituée par une couche de zinc ou d'alliage de zinc, qui nécessitent une haute tenue à la corrosion, par exemple en raison de leur destination à l'industrie automobile.

Des compositions de revêtement anticorrosion, exemptes de chrome hexavalent, ont déjà été préconisées. Certaines de ces compositions sont à base de métal
15 particulière. Le métal particulière, tel que le zinc et/ou l'aluminium, est en suspension dans la composition et apporte une protection sacrificielle à la pièce métallique vis-à-vis du milieu corrosif. On a par exemple décrit des compositions aqueuses de revêtement anticorrosion de pièces métalliques contenant un métal particulière, un solvant approprié, un épaississant et un liant constitué par un silane. On a également décrit des
20 compositions à base de métal particulière dont la stabilité au stockage et les performances anticorrosion sont améliorées grâce à l'incorporation d'oxyde de Molybdène (MoO_3) dans la composition.

Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a découvert que l'on pouvait améliorer les propriétés anticorrosion des compositions à base de métal
25 particulière en y incorporant au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels.

Les performances anticorrosion des compositions de revêtement à base de métal particulière s'avèrent encore meilleures lorsque les éléments précédemment cités sont associés à de l'oxyde de Molybdène.

Les compositions à base de métal particulaire visées par la présente invention peuvent être des compositions en phase aqueuse ou en phase organique. Elles sont préconisées lorsqu'une haute tenue en corrosion est demandée.

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation d'au moins un élément
5 choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un des
10 éléments précités, éventuellement associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 , en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.

Sans vouloir se limiter à une pareille interprétation, il semble que la présence
15 d'au moins un des éléments précités permette de renforcer l'efficacité de la protection anticorrosion exercée par le métal particulaire dans la composition.

Le métal particulaire présent dans la composition est de préférence introduit sous
forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires, lenticulaires ou d'autres formes
20 spécifiques.

Les oxydes ou sels des éléments précités qui sont utilisés en tant qu'agents
renforçateurs des propriétés anticorrosion de la composition, se présentent en général
sous forme de poudre dont les particules ont un D_{50} inférieur à $20\mu\text{m}$ (la valeur D_{50}
signifie que 50 % en nombre des particules ont une granulométrie inférieure à cette
25 valeur, et 50 % en nombre des particules ont une granulométrie supérieure à cette
valeur). Lors de la préparation de la composition de revêtement, une étape préalable de
broyage ou de dispersion des particules (pour éclater les agglomérats en particules
élémentaires) peut être réalisée afin d'introduire dans la composition des particules
ayant un D_{50} inférieur à $3\mu\text{m}$.

Ces oxydes ou sels peuvent être totalement solubles, partiellement solubles ou complètement insolubles en phase aqueuse, ou en phase organique. Ils peuvent se présenter dans la composition sous forme dispersée ou sous forme solubilisée.

5 Les sels d'yttrium sont avantageusement choisis parmi l'acétate, le chlorure, le formate, le carbonate, le sulfamate, le lactate, le nitrate, l'oxalate, le sulfate, le phosphate et l'aluminate ($Y_3Al_5O_{12}$) d'yttrium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde d'yttrium se présente avantageusement sous la forme Y_2O_3 .

L'yttrium est de préférence utilisé sous la forme d'oxyde.

10 L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 utilisé pour la préparation de la composition de revêtement se présente généralement sous forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\mu m$ et $40\mu m$, avec un D_{50} d'environ 6 à $8\mu m$. Lors de la préparation de la composition de revêtement, une étape préalable de broyage ou de dispersion des particules (pour éclater les agglomérats en particules élémentaires) peut être réalisée.

15 afin d'introduire dans la composition des particules ayant un D_{50} inférieur à $3\mu m$.

Les sels de zirconium sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le silicate, le sulfate et le titanate de zirconium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de zirconium se présente avantageusement sous la forme ZrO_2 .

20 Les sels de lanthane sont avantageusement choisis parmi l'acétate, l'oxalate, le nitrate, le sulfate, le carbonate, le phosphate et l'aluminate ($LaAlO_3$) de lanthane, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de lanthane se présente avantageusement sous la forme La_2O_3 .

25 Les sels de cérium sont avantageusement choisis parmi le chlorure, le carbonate, l'acétate, le nitrate, l'oxalate, le sulfate, le phosphate, le molybdate ($Ce_2(MoO_4)_3$) et le tungstate ($Ce_2(WO_4)_3$) de cérium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de cérium se présente avantageusement sous la forme CeO_2 .

Le cérium est de préférence utilisé sous la forme de chlorure de cérium.

Les sels de praséodyme sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le chlorure, le nitrate, l'oxalate et le sulfate de praséodyme, ainsi que leurs mélanges.

30 L'oxyde de praséodyme se présente avantageusement sous la forme Pr_6O_{11} .

Les sels de néodyme sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le chlorure, le nitrate et le sulfate de néodyme, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de néodyme se présente avantageusement sous la forme Nd_2O_3 .

Lorsque la composition contient en outre de l'oxyde de molybdène MoO_3 associé
5 à l'un des éléments précités utilisé en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition, MoO_3 est avantageusement incorporé sous une forme cristalline orthorhombique essentiellement pure, présentant une teneur en molybdène supérieure à environ 60 % en poids.

De préférence, l'oxyde de molybdène MoO_3 se présente sous la forme de
10 particules ayant une dimension comprise entre $1\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$.

De préférence, ledit agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 <$ agent renforçateur des propriétés anticorrosion: $\text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 <$ agent renforçateur des propriétés anticorrosion : $\text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 <$
15 agent renforçateur des propriétés anticorrosion : $\text{MoO}_3 < 14$.

On utilise de préférence de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 en association avec de l'oxyde de molybdène MoO_3 . La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 en association avec l'oxyde de molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 < 16$, plus
20 préférentiellement $0,5 < \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 < 14$.

La présente invention a également pour objet les compositions de revêtement anticorrosion de pièces métalliques qui comprennent :

- au moins un métal particulier ;
- 25 - un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 ;
- un liant ; et
- soit de l'eau, éventuellement associée à un ou plusieurs solvants organiques, soit un
30 ou plusieurs solvants organiques miscibles entre eux.

La composition de revêtement comprend au moins un métal particulière, c'est-à-dire un ou plusieurs métaux particuliers.

Avantageusement, la teneur en métal particulière est comprise entre 10 % et 40 % en poids par rapport au poids de la composition.

5 Le métal particulière peut être choisi parmi le zinc, l'aluminium, l'étain, le manganèse, le nickel, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges.

De préférence, le métal particulière est choisi parmi le zinc, l'aluminium, leurs alliages et leurs mélanges. De préférence, les alliages sont choisis parmi les alliages de zinc et d'aluminium contenant au moins 3 % en poids d'aluminium, de préférence 7 %
10 en poids d'aluminium, et les alliages de zinc et d'étain, contenant au moins 10 % en poids d'étain.

La teneur en agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition se situe de préférence entre 0,5 % et 10% en poids par rapport au poids la composition, de préférence entre 1% et 8% en poids par rapport au poids la composition, de manière
15 plus préférentielle entre 1 % et 7 % en poids par rapport au poids la composition.

L'agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition est avantageusement l'yttrium, de préférence sous la forme d'oxyde Y_2O_3 ou le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.

L'agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition est
20 avantageusement associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforteur des propriétés anticorrosion} : MoO_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{agent renforteur des propriétés anticorrosion} : MoO_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforteur des propriétés anticorrosion} : MoO_3 < 14$.

La teneur en liant est de préférence comprise entre 3% et 20 % en poids par
25 rapport au poids de la composition. Le liant peut être de type organique et/ou minéral, en phase aqueuse ou organique.

Le liant est de préférence choisi parmi un silane alcoylé éventuellement organofonctionnalisé, tel que le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane; une résine de silicone, un silicate de sodium et/ou de
30 potassium et/ou de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.

Lorsque la composition est en phase aqueuse, une silice colloïdale peut être utilisée en association avec des résines, à titre de liant

Lorsque la composition de revêtement est en phase aqueuse, la phase liquide est constituée d'eau et peut aussi contenir jusqu'à 30 % en poids d'un solvant organique ou
5 d'un mélange de solvants organiques miscibles à l'eau.

Lorsque la composition de revêtement est en phase organique, la phase liquide est entièrement constituée d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques miscibles entre eux.

Le ou les solvants organiques sont choisis en fonction du liant, de façon à
10 solubiliser celui-ci ou à stabiliser une dispersion de celui-ci. Le ou les solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.

15 La composition de revêtement peut comprendre en outre un épaississant si le type d'application le nécessite, comme par exemple lorsqu'elle est destinée à être appliquée par trempé-centrifugé.

La teneur en agent épaississant est avantageusement inférieure à 7 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence comprise entre 0,005% et 7% en
20 poids par rapport au poids de la composition.

L'agent épaississant est avantageusement choisi parmi les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les silices, les silicates tels que les silicates de
25 magnésium et/ou de lithium éventuellement traités, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

La composition de revêtement peut comprendre en outre un agent lubrifiant en une quantité suffisante pour obtenir un système autolubrifié, notamment choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires
30 synthétiques ou naturelles et les nitrures, ainsi que leurs mélanges.

Lorsqu'elle est en phase aqueuse, la composition de revêtement peut aussi comprendre d'autres additifs compatibles avec le liant choisis parmi un agent antimousse comme le Schwego foam (hydrocarbure émulsifié) de Schwegman, un agent mouillant tel qu'un monylphénol éthoxylé ou un polyalcool éthoxylé, un agent de tension tel que l'Aérosol TR 70 (sulfosuccinate de sodium) de Cytec, et un biocide tel que l'Ecocide D₇₅ de Progiva et un acide faible tel que l'acide borique pour ajuster le pH de la composition.

De manière préférée, la composition de revêtement comprend les ingrédients suivants :

- 10 - 10 % à 40 % en poids d'au moins métal particulaire ;
- 0,5 % à 10% en poids d'un agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène MoO₃ ;
- 15 - jusqu'à 7 % en poids d'un épaississant ;
- 3% à 20 % en poids d'un liant ;
- jusqu'à 3% en poids, de préférence de 0,05 % à 2% en poids d'un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium;
- jusqu'à 7 % en poids d'un ou plusieurs agents lubrifiants ;
- 20 - 1% à 30 % en poids d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques ;
- éventuellement 0,1 % à 10 % en poids d'un acide minéral faible tel que l'acide borique ;
- éventuellement 0,01 % à 1% en poids d'un surfactant anionique ; et
- 25 - qsp 100% d'eau.

Lorsque l'agent renforteur des propriétés anticorrosion précité est associé à de l'oxyde de molybdène, celui-ci représente de préférence 0,5 % à 2 % en poids de la composition.

Bien évidemment, la présente invention s'étend également aux revêtements anticorrosion appliqués sur les pièces métalliques à l'aide des compositions précitées.

L'application peut se faire par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de revêtement étant ensuite soumise à une opération de cuisson (par convection ou infra rouge par exemple) conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en convection.

Selon un mode de réalisation avantageux, le revêtement anticorrosion résultera d'une opération d'application impliquant, préalablement à une opération de cuisson, une opération de séchage des pièces métalliques revêtues (par convection ou par infra-rouge par exemple), notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne.

Dans ces conditions, l'épaisseur du film sec de revêtement ainsi appliqué est comprise entre 3 μm (11 g/m²) et 15 μm (55 g/m²) et de préférence entre 4 μm (15 g/m²) et 10 μm (40 g/m²), plus particulièrement entre 5 μm (18 g/m²) et 10 μm (40 g/m²).

La présente invention s'étend aussi au substrat métallique, de préférence en acier, muni d'un revêtement anticorrosion appliqué à l'aide des compositions précitées.

Celui-ci peut être lui-même recouvert d'un autre revêtement pour renforcer encore certaines propriétés, telles que la protection anti-corrosion ou la lubrification. Un revêtement pour renforcer la protection anticorrosion pourra comprendre un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine époxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale. Un revêtement pour la lubrification pourra comprendre un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que leurs mélanges.

Tests de corrosion

A) Influence de l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3), éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène (MoO_3), sur la performance anticorrosion.

5 Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de revêtement indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1

% massique	composition			
	1	2	3	4
Y_2O_3 ¹	0	3,0	0	3,0
MoO_3	0	0	0,9	0,9
Zinc ²	23,6			
Aluminium ³	3,0			
Silane A187 ⁴	10,1			
Silicate de sodium 20N32 ⁵	0,9			
Rempcopal® N4 100 ⁶	1,4			
Rempcopal® N9 100 ⁷	1,6			
Dipropylène glycol	7,5			
Aerosil® 380 ⁸	< 0,1			
Schwego Foam® 8325 ⁹	0,5			
Acide borique	0,8			
Eau désionisée	qsp 100 %			

10 ¹ Y_2O_3 de pureté égale à 99,99 %

² Zinc sous forme de pâte à environ 92 % dans le white spirit (Alu Stapa PG Chromal VIII à 80%, de Eckart Werke)

³ Aluminium à environ 80 % dans du dipropylène glycol

⁴ γ glycidoxypropyltriméthoxysilane (Crompton)

15 ⁵ silicate de sodium (Rhodia)

⁶ agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (Uniqema)

⁷ agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (Uniqema)

⁸ agent anti-sédimentation de type silice (Degussa)

⁹ antimousse de type hydrocarbure.

Echantillons préparés :

- Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenaillées
- Application de la composition de revêtement : trempé-centrifugé
- 5 - Cuisson : 25 min à 310°C.
- Poids de couche du revêtement : $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$.

Les vis d'acier ainsi traitées sont alors testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227. Les résultats de tenue au brouillard salin des différents revêtements ont
10 été consignés dans le tableau 2.

Tableau 2

composition	Y ₂ O ₃ (% massique)	MoO ₃ (% massique)	Tenue au brouillard salin (nombre d'heures)
1	0	0	140 - 260
2	3	0	840
3	0	0,9	500
4	3	0,9	1300

15 Le tableau 2 fait apparaître très clairement que l'introduction d'oxyde d'Yttrium Y₂O₃ dans les compositions de revêtement augmente la tenue au brouillard salin des échantillons traités par ces compositions.

De plus, lorsque l'oxyde d'Yttrium Y₂O₃ est associé à de l'oxyde de molybdène MoO₃, les performances anti-corrosion sont encore meilleures. On observe une
20 interaction ou un effet de synergie entre Y₂O₃ et MoO₃ qui augmente les performances anticorrosion de la composition.

**B) Influence du zinc allié à 7 % d'aluminium (Stapa Zn₄Al₇, de Eckart Werke)
sur la performance anticorrosion.**

25 Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de revêtement indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

composition	
5	Identique à la composition n° 3
6	Identique à la composition n° 4
7	Identique à la composition n° 4 à la différence que 30 % en poids du zinc sont remplacés par du zinc allié à 7 % en poids d'aluminium (Stapa Zn ₄ Al ₇ , de Eckart Werke)

Echantillons préparés :

- 5 - Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenaillées
 - Application de la composition de revêtement : par trempé-centrifugé
 - Cuisson : 25 min à 310°C
 - Poids de couche du revêtement : 26 ± 2 g/m².

Les vis d'acier ont été traitées par les compositions de revêtement du tableau 3,
 10 puis testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227.

Les résultats de tenue au brouillard salin ont été consignés dans le tableau 4.

Tableau 4

composition	Y ₂ O ₃ (% massique)	MoO ₃ (% massique)	Stapa Zn ₄ Al ₇ /Zn (% massique)	Tenue au brouillard salin
5	0	0,9	0	450
6	3	0,9	0	1370
7	3	0,9	30	1900

- 15 Le tableau 4 fait apparaître que les performances anticorrosion de la composition sont meilleures avec du zinc allié qu'avec du zinc.

C) Influence du chlorure de cérium sur la performance anticorrosion.

- Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de
 20 revêtement indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5

composition	
8	identique à la composition n° 1
9	identique à la composition n° 1 à la différence que 0,5 % en poids de chlorure de cérium sont ajoutés en plus des autres ingrédients
10	identique à la composition n° 1 à la différence que 2 % en poids de chlorure de cérium sont ajoutés en plus des autres ingrédients

5

Echantillons préparés :

- Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenillées
- Application de la composition de revêtement : trempé-centrifugé
- Cuisson : 25 min à 310°C
- 10 - Poids de couche du revêtement : $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$.

Les vis d'acier ont été traitées par les compositions de revêtement du tableau 5, puis testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227.

Les résultats de tenue au brouillard salin ont été consignés dans le tableau 6.

15

Tableau 6

composition	chlorure cérium (% massique)	Tenue au brouillard salin
8	0	200
9	0,5	500
10	2	770

Le tableau 6 fait apparaître clairement que l'introduction de chlorure de cérium dans les compositions de revêtement augmente la tenue au brouillard salin des échantillons traités par ces compositions.

20

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'un des éléments précités en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 .
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, pour renforcer l'efficacité de la protection anticorrosion exercée par le métal particulaire, celui-ci étant de préférence introduit dans la composition sous forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires ou lenticulaires.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'élément utilisé est l'yttrium, de préférence sous la forme d'oxyde Y_2O_3 .
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est utilisé sous la forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$, avec un D_{50} inférieur à $3\mu\text{m}$.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'élément utilisé est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.
7. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que l'oxyde de molybdène MoO_3 est utilisé sous une forme cristalline orthorhombique essentiellement pure, présentant une teneur en molybdène supérieure à environ 60 % en poids.
8. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que l'oxyde de molybdène MoO_3 se présente sous la forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$.
9. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que ledit agent renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$,

de préférence $0,5 < \text{agent renforteur des propriétés anticorrosion : MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforteur des propriétés anticorrosion : MoO}_3 < 14$.

10. Composition de revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - au moins un métal particulaire ;
 - un agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels;
 - un liant ; et
 - 10 - soit de l'eau éventuellement associée à un ou plusieurs solvants organiques, soit un ou plusieurs solvants organiques miscibles entre eux.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition est associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 .
- 15 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 % à 2 % en poids d'oxyde de molybdène MoO_3 .
13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle contient de 10 % à 40 % en poids d'au moins un métal particulaire.
14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le
- 20 métal particulaire est choisi parmi le zinc, l'aluminium, l'étain, le manganèse, le nickel, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges.
15. Composition selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que le métal particulaire est choisi parmi le zinc, l'aluminium, leurs alliages et leurs mélanges.
16. Composition selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisée en ce qu'elle
- 25 contient de 0,5 % à 10 % en poids dudit agent renforteur des propriétés anticorrosion de la composition, de préférence de 1 % à 8 % en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 7 % en poids, par rapport au poids de la composition.
17. Composition selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que l'agent renforteur des propriétés anticorrosion est l'yttrium, de préférence sous la
- 30 forme d'oxyde Y_2O_3 .

18. Composition selon l'une des revendications 10 à 17, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.
19. Composition selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisée en ce que ledit
5 renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 14$.
20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle
10 contient de 3% à 20 % en poids d'un liant organique et/ou un liant minéral, en phase aqueuse ou organique.
21. Composition selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi un silane alcoxylé éventuellement organofonctionnalisé, une résine de silicone, une silice colloïdale, un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou
15 de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le liant est un silane organofonctionnalisé tel que le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane.
23. Composition selon l'une des revendications 10 à 22, caractérisée en ce qu'elle
20 comprend un solvant organique choisi parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.
24. Composition selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisée en ce qu'elle
25 contient en outre jusqu'à 7 % en poids d'un agent épaississant.
25. Composition selon l'une des revendications 10 à 24, caractérisée en ce l'agent épaississant est choisi parmi les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les
30 silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium éventuellement traité, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

18. Composition selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.
19. Composition selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisée en ce que ledit
5 renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 14$.
20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle
10 contient de 3% à 20 % en poids d'un liant organique et/ou un liant minéral, en phase aqueuse ou organique.
21. Composition selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi un silane alcoxylé éventuellement organofonctionnalisé, une résine de silicone, une silice colloïdale, un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou
15 de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le liant est un silane organofonctionnalisé tel que le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et le γ -glycidoxypropyltriéthoxysilane.
23. Composition selon l'une des revendications 10 à 22, caractérisée en ce qu'elle
20 comprend un solvant organique choisi parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.
24. Composition selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisée en ce qu'elle
25 contient en outre jusqu'à 7 % en poids d'un agent épaississant.
25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce l'agent épaississant est choisi parmi les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les
30 silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium éventuellement traité, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

26. Composition selon l'une des revendications 10 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent lubrifiant pour obtenir un système autolubrifié choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS_2 , le craphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures, ainsi que leurs mélanges.

5 27. Composition selon l'une des revendications 10 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif choisi parmi un agent antimousse, un agent mouillant, un agent de tension et un biocide.

28. Composition selon l'une des revendications 10 à 27, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 10 - 10 % à 40 % en poids d'au moins un métal particulaire ;
- 0,5 % à 10% en poids d'un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène MoO_3 ;
- 15 - jusqu'à 7 % en poids d'un épaississant ;
- 3% à 20 % en poids d'un liant ;
- jusqu'à 3% en poids, de préférence de 0,05 % à 2% en poids d'un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium ;
- jusqu'à 7 % en poids d'un ou plusieurs agents lubrifiants ;
- 20 - 1% à 30 % en poids d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques ; et
- qsp 100 % d'eau.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,1 % à 10 % en poids d'un acide minéral faible tel que l'acide borique.

25 30. Composition selon les revendications 28 ou 29, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01 % à 1% en poids d'un surfactant anionique.

31. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'une composition de revêtement selon l'une des revendications 10 à 29, par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de
30 revêtement étant soumise à une opération de cuisson, par convection ou par infra-rouge

par exemple, conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en convection.

32. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon la revendication 31, caractérisé en ce que préalablement à une opération de cuisson, les pièces métalliques
5 revêtues sont soumises à une opération de séchage, par convection ou par infra-rouge par exemple, notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne.

33. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon l'une des revendications 31 à 32, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur les pièces métalliques à protéger, avec
10 une épaisseur de film sec comprise entre 3 μm (11 g/m²) et 15 μm (55 g/m²) et de préférence entre 4 μm (15 g/m²) et 10 μm (40 g/m²), plus particulièrement entre 5 μm (18 g/m²) et 10 μm (40 g/m²).

34. Substrat métallique, de préférence en acier, muni d'un revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 3 à 33.

15 35. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine epoxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale.

20 36. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que leurs mélanges.

par exemple, conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en convection.

32. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon la revendication 31, caractérisé en ce que préalablement à une opération de cuisson, les pièces métalliques
5 revêtues sont soumises à une opération de séchage, par convection ou par infra-rouge par exemple, notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne.

33. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon l'une des revendications 31 à 32, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur les pièces métalliques à protéger, avec
10 une épaisseur de film sec comprise entre 3 μm (11 g/m^2) et 15 μm (55 g/m^2) et de préférence entre 4 μm (15 g/m^2) et 10 μm (40 g/m^2), plus particulièrement entre 5 μm (18 g/m^2) et 10 μm (40 g/m^2).

34. Substrat métallique, de préférence en acier, muni d'un revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 31 à 33.

15 35. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine epoxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale.

20 36. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS_2 , le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que leurs mélanges.